

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-98489

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/38				
C 0 7 D 487/04	1 3 8	7019-4C		
	1 3 9	7019-4C		
513/04	3 2 1			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平5-241453

(22) 出願日 平成5年(1993)9月28日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 山田 圭子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 池洲 悟

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 金子 豊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 新規な写真用カプラー

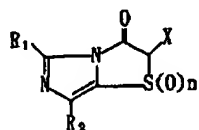
(57) 【要約】

【目的】 第一には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規な写真用カプラーを提供することであり、第二には、熱・湿気および光に起因する色相の変化を起こさない色画像を形成できるカラー写真用カプラーを提供する。

【構成】 ①一般式〔I〕で表される写真用カプラー。

【化1】

一般式〔I〕

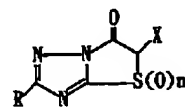


式中、Rは水素原子または置換基を表し、nは1又は2を表し、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

②一般式〔II〕で表される写真用カプラー。

【化2】

一般式〔II〕



式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子または置換基を表し、nは1又は2を表し、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

1

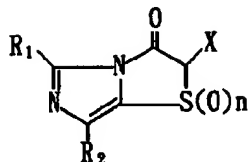
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔I〕で表される写真用カプラー。

【化1】

一般式〔I〕

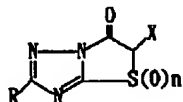


〔式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子または置換基を表し、nは1又は2を表し、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。〕

【請求項2】 一般式〔I〕で表される写真用カプラー。

【化2】

一般式〔II〕



〔式中、Rは水素原子または置換基を表し、nは1又は2を表し、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規な写真用カプラーに関し、詳しくは熱・湿気および光に対する堅牢性が優れている色素画像を形成する新規な写真用カプラーに関する。

【0002】

【発明の背景】ハロゲン化銀カラー写真感光材料に露光を与えた後、発色現像処理することにより、露光領域において、酸化された芳香族第一級アミン発色現像主薬と色素形成カプラーとが反応して色素を生成し、色画像が形成される。

【0003】一般にこの写真方法においては減色法による色再現法が使われ、イエロー、マゼンタおよびシアンの色画像が形成される。

【0004】従来、上記のイエロー色画像を形成させるために用いられる写真用カプラーとしては、例えばアシルアセトアニリド系カプラーがあり、またマゼンタ色画像形成用のカプラーとしては、例えばピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カプラーが知られており、さらにシアン色画像形成用のカプラーとしては、例えばフェノールまたはナフトール系カプラーが一般的に用いられており、これらのカプラーから得られる色素画像は、長時間光に

曝されても、また高温、高温下に保存されても変褪色しないことが望まれている。

【0005】しかしながら、シアン色素を形成するためのカプラーとして、これまでに研究・実用化が進められてきた上記フェノール系カプラーおよびナフトール系カプラーは、形成されたシアン色素画像の分光吸収特性、耐熱性および耐湿性等の点で今一つ不十分であり、したがってこれの改良をめざして、カプラー中の置換基の選択、探求をはじめとして、従来種々の提案がなされているが、これらの特性に関するすべての要求を満足するようなカプラーは未だ発見されていない。

【0006】一方、マゼンタ色画像形成カプラーとして従来広く実用に供され、また研究されてきた5-ピラゾロン系カプラーから形成される色素は、熱および光に対する堅牢性については優れているものの、黄色成分に色濁りの原因となる不要吸収を有するので、これを解決するために、ピラゾロベンズイミダゾール、インダゾロン、ピラゾロトリアゾール、イミダゾピラゾール、ピラゾロピラゾール、ピラゾロテトラゾール系等のカプラーが提案され、事実これらのカプラーは色再現性の点からみると好ましいものであるけれども、そのカプラーから形成される色素は光に対する堅牢性が著しく低く、変褪色を起こし易いという問題がある。

【0007】そこで本発明者等は、このような状況に鑑みてさらに研究を進めた結果熱・湿気および光に対して色相変化を起こさない色素画像を形成できる写真用カプラーを見出した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の第一の目的はハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規な写真用カプラーを提供することにある、そして本発明の第二の目的は熱・湿気および光に起因する色相の変化を起こさない色画像を形成できるカラー写真用カプラーを提供することにある。

【0009】

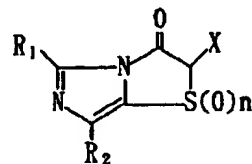
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は下記構成①または②によって達成された。

【0010】①一般式〔I〕で表される写真用カプラー。

【0011】

【化3】

一般式〔I〕



【0012】式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子または置換基を表し、nは1又は2を表し、Xは水素原子または発

3

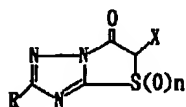
色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

【0013】②一般式〔II〕で表される写真用カプラー。

【0014】

【化4】

一般式〔II〕



【0015】式中、Rは水素原子または置換基を表し、nは1又は2を表し、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

【0016】以下、本発明を具体的に説明する。

【0017】先ず、一般式〔I〕、〔II〕で示される本発明のカプラーについて説明する。

【0018】一般式〔I〕、〔II〕において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびRの表す置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、スルホ等の各基、ならびにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0019】以下、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびRで表される各基において、アルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。アリール基としては、フェニル基が好ましい。

【0020】アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0021】スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【0022】アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびRで表されるアルキル基、アリール基が挙げられる。アルケニル基としては、炭素数2～32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

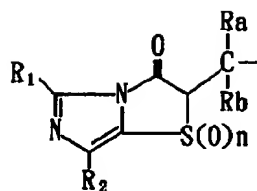
4

【0023】シクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリル基等；複素環オキシ基としては5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；複素環チオ基としては、5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；スピロ化合物残基としてはスピロ〔3,3〕ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビスクロ〔2,2,1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3,3,1,1<sup>3</sup>']デカン-1-イル、7,7-ジメチルービスクロ〔2,2,1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

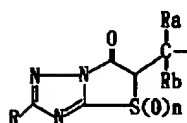
【0024】上記の基は、さらに長鎖炭化水素基やポリマー残基などの耐拡散性基等の置換基を有してもよい。

【0025】Xの表す発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、弗素原子等）及びアルキレン、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキシザリルオキシ、アルコキシオキシザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、

【0026】  
【化5】



【0027】  
【化6】



(4)

特開平7-98489

6

【0028】(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Rおよびnは前記一般式〔I〕,〔II〕のR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Rおよびnと同義であり、Ra及びRbは水素原子、アリール基、アルキル基又は複素環基を表す。)等の各基が挙げられる。

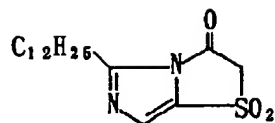
【0029】次に本発明の一般式〔I〕,〔II〕で示されるカブラーの代表的化合物例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】  
【化7】

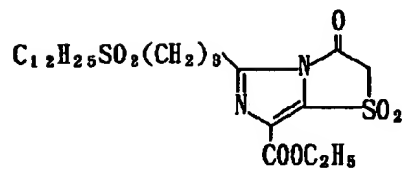
10

7  
I-1

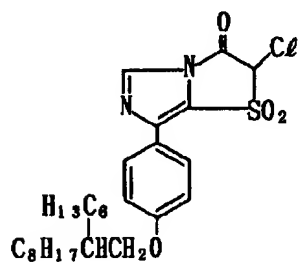
8



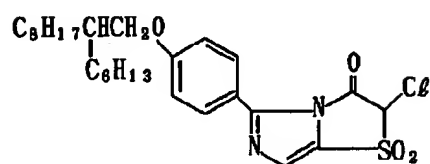
I-2



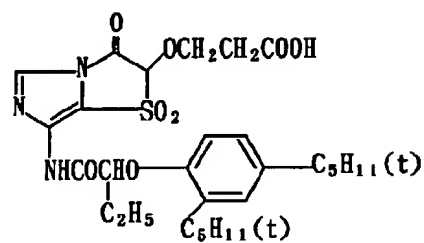
I-3



I-4



I-5



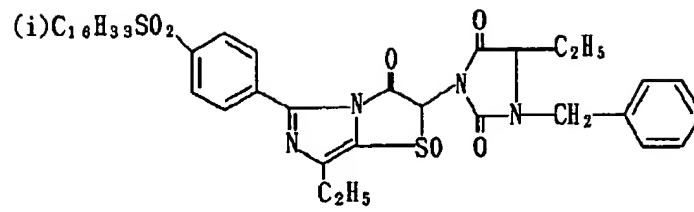
[0031]

40 [化8]

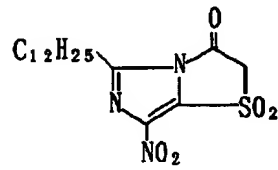
9

10

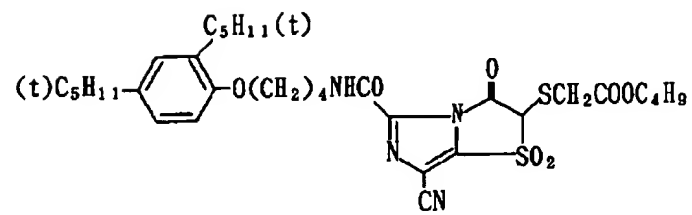
I-6



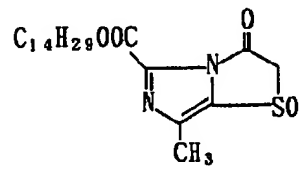
I-7



I-8



I-9



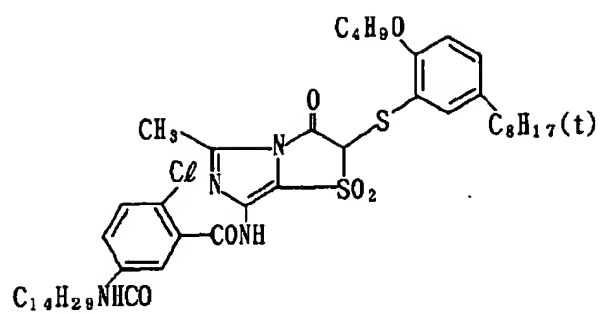
【0032】

【化9】

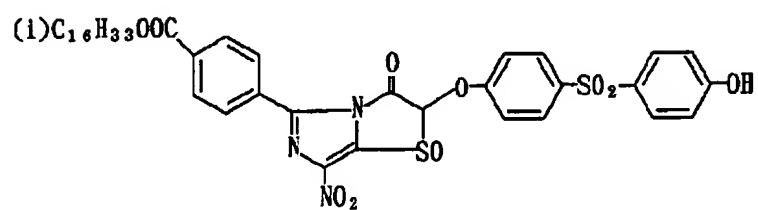
11

12

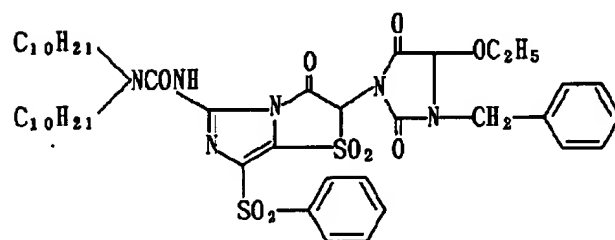
I-10



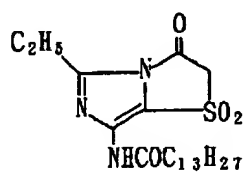
I-11



I-12



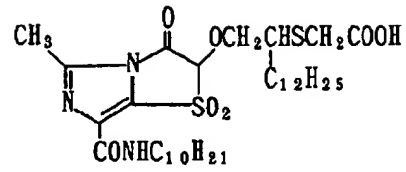
I-13



[0033]

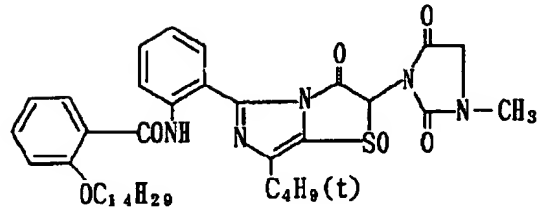
40 【化10】

13  
I-14

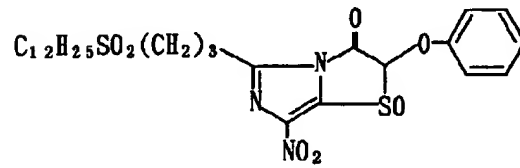


14

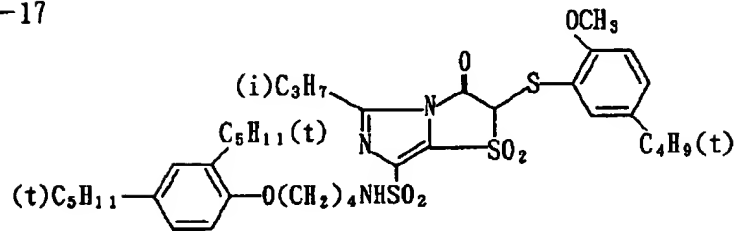
I-15



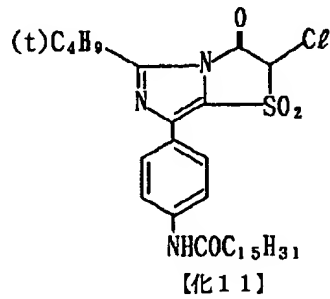
I-16



I-17

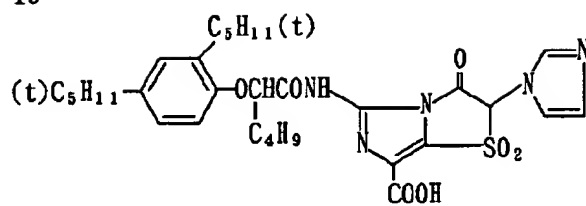


I-18



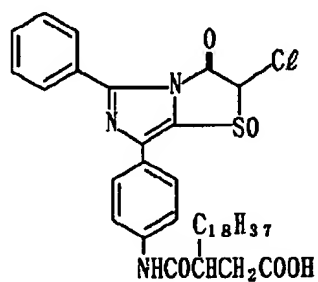
[0034]

<sup>15</sup>  
I-19

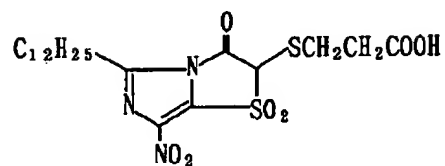


<sup>16</sup>

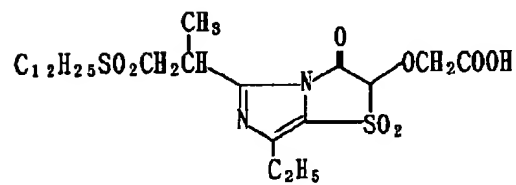
I-20



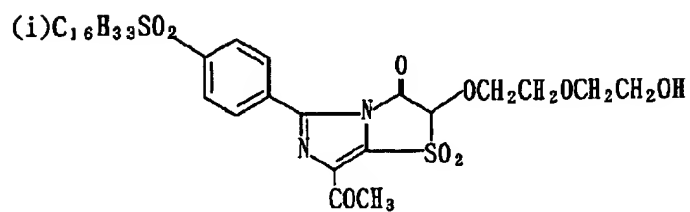
I-21



I-22



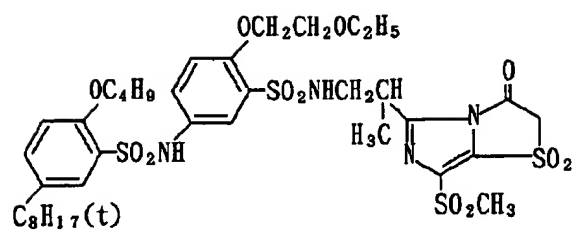
I-23



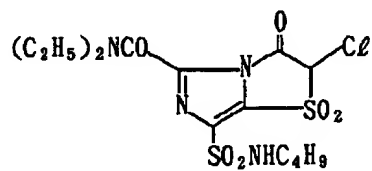
[0035]

40 【化12】

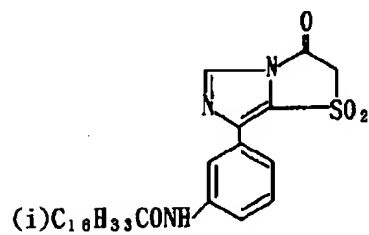
17  
I-24



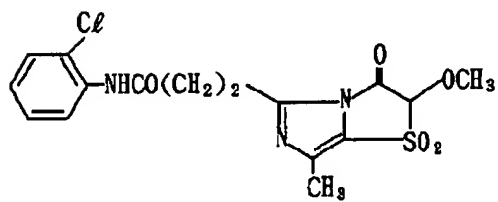
I-25



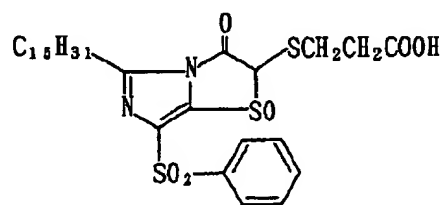
I-26



I-27



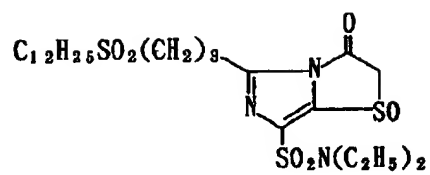
I-28



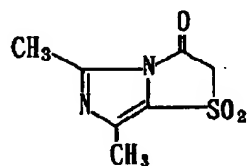
[0036]

【化13】

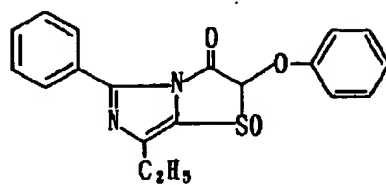
<sup>19</sup>  
I-29



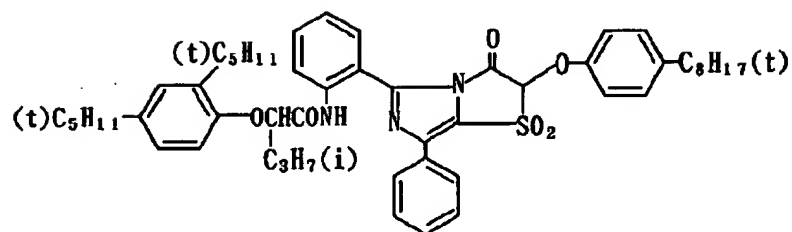
I-30



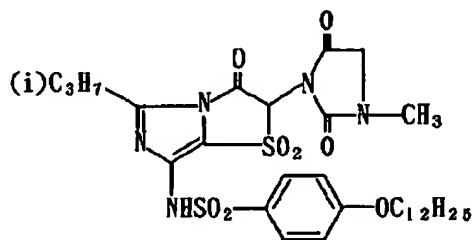
I-31



I-32



I-33



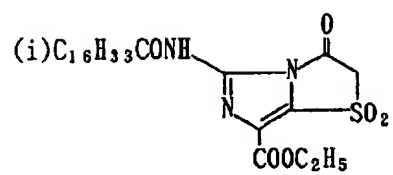
[0037]

【化14】

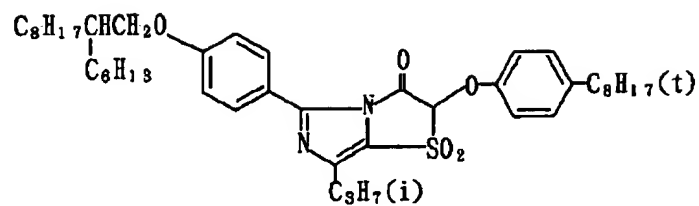
21

22

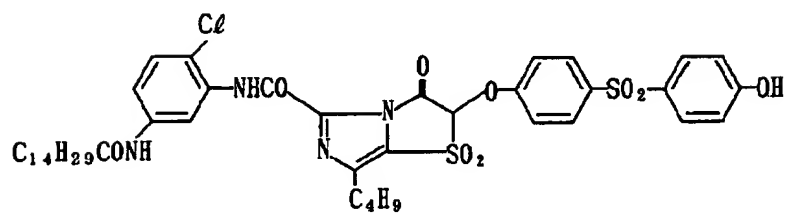
I-34



I-35



I-36

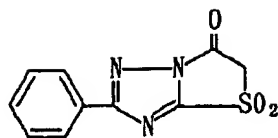


【0038】

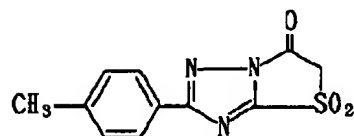
【化15】

23

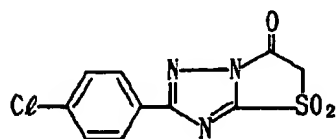
II-1



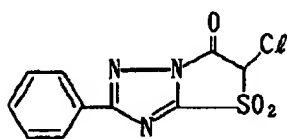
II-2



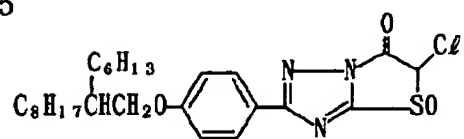
II-3



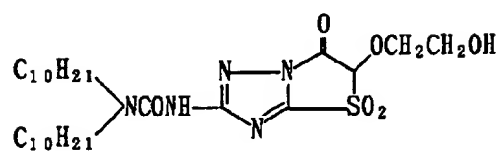
II-4



II-5



II-6

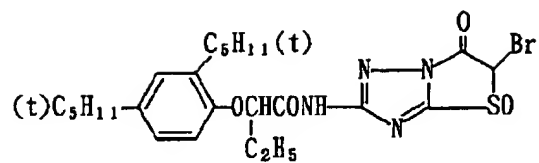


【0039】

【化16】

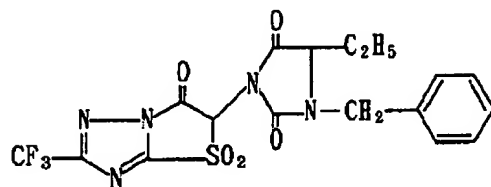
II-7

25

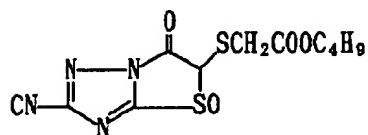


26

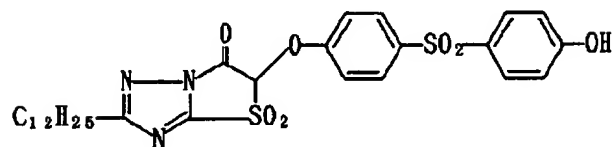
II-8



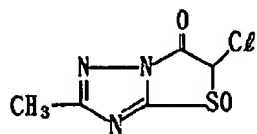
II-9



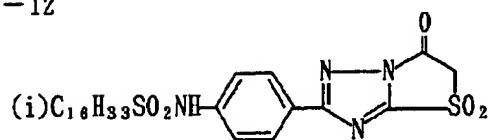
II-10



II-11



II-12

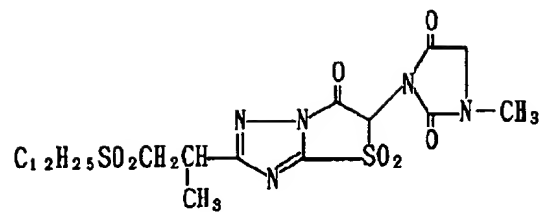


【0040】

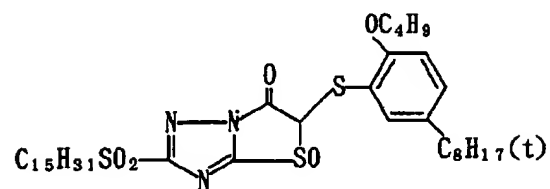
【化17】

27  
II-13

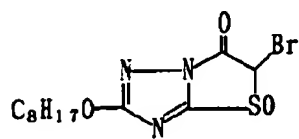
28



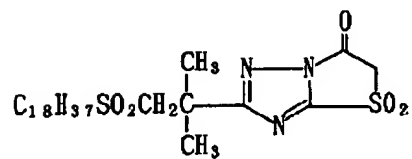
II-14



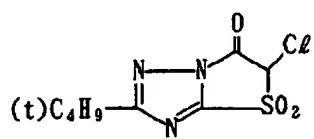
II-15



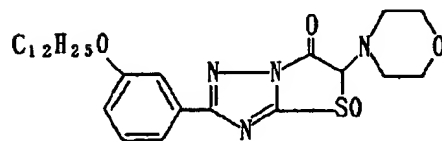
II-16



II-17



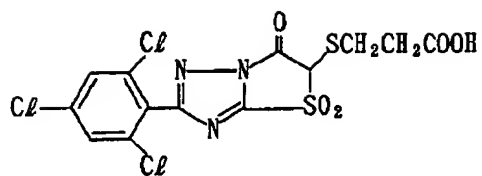
II-18



[0041]

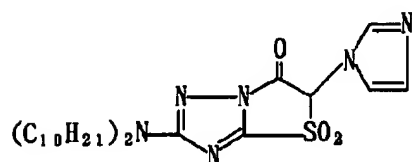
40 [化18]

29  
II-19

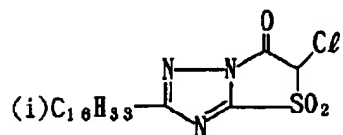


30

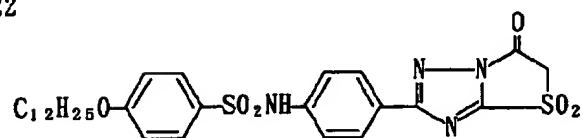
II-20



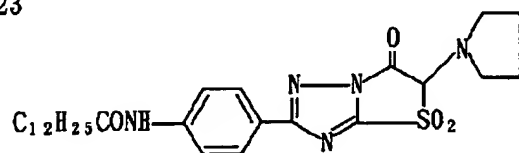
II-21



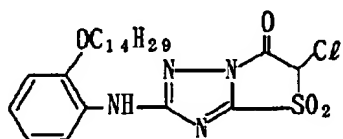
II-22



II-23



II-24



【0042】

【化19】

31

32

CCCCCCCCS(=O)(=O)c1ccc(cc1)-c2nc3c(nc(=O)n3S(=O)(=O)c2)C(=O)OCC(=O)OCC(C)(C)OC1=CC=C(C=C1)C(=O)Nc2ccc(cc2)C3=C(N4C(=O)C(=C(N4)S(=O)(=O)COC5=CC=C(C=C5)[N+](=O)[O-])C3=ONOc1nc2c(nc(=O)c2s(=O)(=O)c1COc3ccc(cc3)CCCCCCCC)NCCCCCCCCCCCCS(=O)(=O)Nc1nc2c(nc(=O)c2s1=O)COC(=O)OCCCCCCCCCCCCCCCCNS1=NC2=C(S(=O)(=O)C2)N(=O)C1=O

30

Chemical structure of compound 30, featuring a thiazolidine ring substituted with a 2-methyl-5-((4-ethoxyphenyl)hydrazono)-1,2,4-triazole-3-sulfonyl group and a 2-((4-((8-tetradecylthio)phenyl)hydrazono)phenyl)ethyl group. The 8-tetradecylthio group is represented as  $C_8H_{17}(t)$ .

\* 40 \* 【化 20】

CCOC(=O)N1C(=O)SC(=O)N1C2=NC(=S2)S(=O)(=O)C3=CC=CC=C3

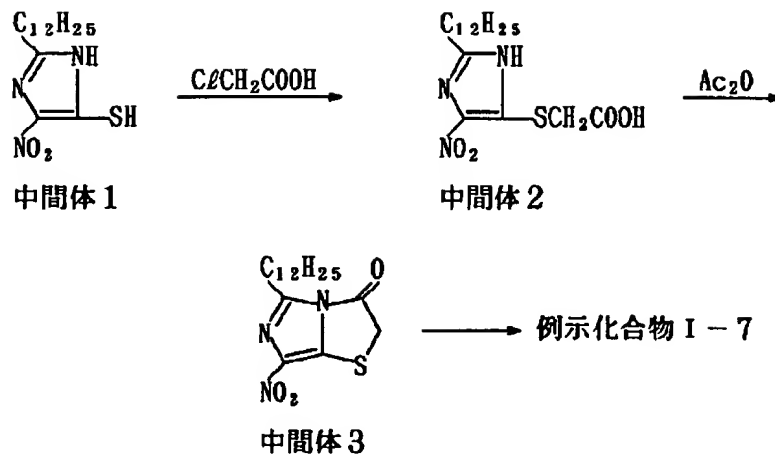
【0046】合成例（例示化合物 I-7 の合成）  
合成経路

【0045】以下に本発明の一般式 (I) のカプラーの 50 【0047】

33

34

【化21】



## 【0048】中間体3の合成

中間体1 31.3 g (0.10mol)をエタノール300mlに溶解し、さらに無水炭酸カリウム20.7 g (0.15mol)、モノクロ酢酸10.4 g (0.11mol)を添加し、窒素雰囲気下で4時間加熱還流した。室温まで冷却後、無機物の残渣を濾取し、溶媒のエタノールを減圧留去した後酢酸エチル300mlと水100mlを加え、さらに塩酸でpH約5にして抽出した。有機層を100mlの水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒の酢酸エチルを減圧留去した。

【0049】得られた生成物に無水酢酸47ml (0.50mol)を加え、7時間加熱還流した。溶媒を減圧留去後、アセトニトリルで再結晶し白色結晶の中間体3 16.1 g (0.043mol)を得た(収率43%)。構造は<sup>1</sup>H-NMR, IR, MASSスペクトルにより確認した。

## 【0050】例示化合物I-7の合成

中間体16.0 g (43mmol)に酢酸55mlと35%過酸化水素水8. \* 20

\*4ml (96mmol)を加え、さらにタングステン酸ナトリウム二水和物0.16 g (0.49mmol)を添加し、60℃で4時間加熱攪拌した。反応液を冷水250mlに注ぎ得られた固体を濾取し、水で十分に洗浄した後、固体を乾燥させた。

【0051】生成物をメタノールで再結晶し、白色結晶の例示化合物I-7 13.4 g (35mmol)を得た(収率77%)。

【0052】本発明の一般式【II】のカブラーは J. Prakt. Chem. 第318巻 12頁 (1976年)に記載の方法を参考に、容易に合成できる。

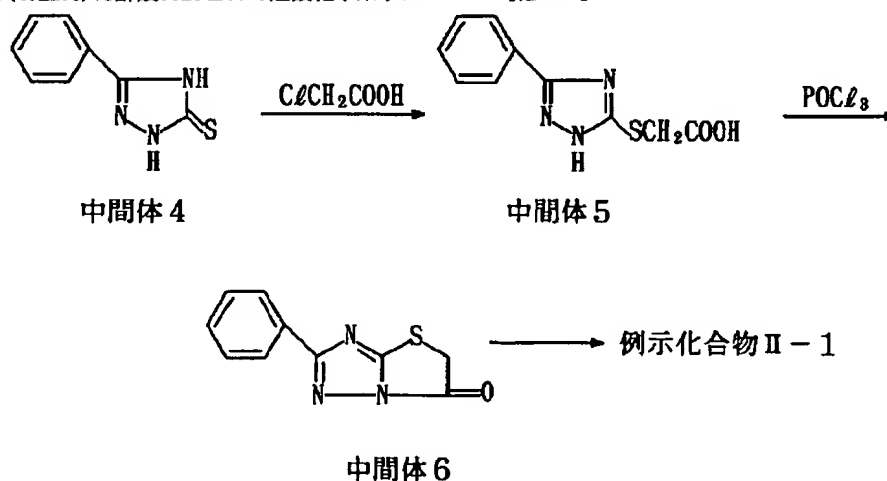
【0053】以下に本発明の一般式【II】のカブラーの代表的な合成例を示す。

## 【0054】合成例(例示化合物II-1の合成)

## 合成経路

【0055】

【化22】



## 【0056】中間体6の合成

中間体4 12.4 g (70mmol)をエタノール120mlに溶解し、さらに無水炭酸カリウム14.5 g (105mmol)、モノクロ酢酸7.3 g (77mmol)を添加し、窒素雰囲気下で 50

3時間加熱還流した。室温まで冷却後無機物の残渣を濾取し、溶媒のエタノールを減圧留去した後酢酸エチル200mlと水100mlを加え、さらに塩酸でpH約5にして抽出した。有機層を100mlの水で2回洗浄し、無水硫酸マグ

ネシウムで乾燥し、溶媒の酢酸エチルを減圧留去した。

【0057】得られた生成物にオキシ塩化磷33ml (350mmol)を加え、6時間加熱還流した。溶媒を減圧留去後、メタノールで再結晶し、白色結晶の中間体6 9.8 g (42mmol)を得た(収率60%)。構造は<sup>1</sup>H-NMR, IR, MASSスペクトルにより確認した。

【0058】例示化合物II-1の合成

中間体6 9.6 g (41mmol)に酢酸52mlと35%過酸化水素水8.0ml (91mmol)を加え、さらにタングステン酸ナトリウム二水和物0.15 g (0.46mmol)を添加し、60℃で4時間加熱攪拌した。反応液を冷水150mlに注ぎ、得られた固体を濾取し、水で十分に洗浄した後固体を乾燥させた。

【0059】生成物をメタノールで再結晶し、白色結晶の例示化合物II-1 8.0 g (37mmol)得た(収率90%)。

【0060】なお、構造は<sup>1</sup>H-NMR, IR, MASSスペクトルにより確認した。

【0061】本発明のカプラーは通常ハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-3}$ モル~1モル、好ましくは $1 \times 10^{-2}$ モル~ $8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

【0062】また本発明のカプラーは他の種類のシアンカプラーまたはマゼンタカプラーと併用することもできる。本発明のカプラーには、通常の色素形成カプラーにおいて用いられる方法および技術が、同様に適用される。

【0063】本発明のカプラーには、いかなる発色法によるカラー写真形成用素材としても用いることができるが、具体的には、外式発色法および内式発色法が挙げられる。外式発色法として用いられる場合、本発明のカプラーはアルカリ水溶液あるいは有機溶媒(例えばアルコールなど)に溶解して、現像処理液中に添加して使用することができる。

【0064】本発明のカプラーを内式発色法によるカラー写真形成用素材として用いる場合、本発明のカプラーは写真感光材料中に含有させて使用する。

【0065】典型的には、本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤に配合し、この乳剤を支持体上に塗布してカラー感光材料を形成する方法が好ましく用いられる。

【0066】本発明のカプラーは、例えばカラーのネガおよびポジフィルム並びにカラー印画紙などのカラー写真感光材料に用いられる。

【0067】このカラー印画紙を初めとする本発明のカプラーを用いた感光材料は、単色用のものでも多色用のものでもよい。多色用感光材料では、本発明のカプラーはいかなる層に含有させてもよいが、通常は緑感光性ハロゲン化銀乳剤層または/および赤感光性ハロゲン化銀に含有させる。多色用感光材料はスペクトルの3原色領域のそれぞれに感光性を有する色素画像形成構成単位を有する。各構成単位は、スペクトルのある一定領域に

対して感光性を有する単層または多層乳剤層から成ることができる。画像形成構成単位の層を含めて感光材料の構成層は、当業界で知られているように種々の順序で配列することができる。

【0068】典型的な多色用感光材料は、少なくとも1つのシアンカプラーを含有する少なくとも1つの赤感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるシアン色素画像形成構成単位、少なくとも1つのマゼンタカプラーを含有する少なくとも1つの緑感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ色素画像形成構成単位、(シアンカプラーまたは/およびマゼンタカプラーの少なくとも1つは本発明のカプラーである。)少なくとも1つのイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるイエロー色素画像形成構成単位を支持体上に担持させたものからなる。

【0069】感光材料は、追加の層例えばフィルター層、中間層、保護層、下塗り層等を有することができる。

【0070】本発明のカプラーを乳剤に含有せしめるには、従来公知の方法に従えばよい。例えばトリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等の沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒または酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒のそれぞれ単独にまたは必要に応じてそれらの混合液に本発明のカプラーを単独または併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速回転ミキサーまたはコロイドミルで乳化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調製することができる。

【0071】本発明のカプラーを用いた感光材料に好ましく用いられるハロゲン化銀組成としては、塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀がある。また更に、塩化銀と臭化銀の混合物等の組合せ混合物であってもよい。即ち、ハロゲン化銀乳剤がカラー用印画紙に用いられる場合には、特に速い現像性が求められるので、ハロゲン化銀のハロゲン組成として塩素原子を含むことが好ましく、少なくとも1%の塩化銀を含有する塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀であることが特に好ましい。

【0072】ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。また、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0073】ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、および/又は写真性能を安定に保つことを目的として写真業界においてカブリ防止剤または安定剤として知られている化合物を加えることができる。

【0074】本発明のカプラーを用いたカラー感光材料には、通常感光材料に用いられる色カブリ防止剤、色素画像安定化剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、マツト剤、界面活性剤等を用いることができる。

【0075】これらについては、例えばリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 176巻、22~31

頁(1978年12月)の記載を参考にすることができる。

【0076】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料は、当業界公知の発色現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

【0077】本発明に係るカプラーを用いたカラー写真感光材料は、親水性コロイド層中に発色現像主薬を発色現像主薬そのものとして、あるいはそのプレカーサーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することもできる。

【0078】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料は、発色現像後、漂白処理、定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に進めてもよい。

【0079】定着処理の後には、通常は水洗処理が行われる。また水洗処理の代替えとして安定化処理を行ってもよいし、両者を併用してもよい。

【0080】

【実施例】次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0081】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に下記20の各層を支持体側より順次塗設し、赤色感光性カラー感\*

(現像処理工程)

発色現像	38℃	3分30秒
漂白定着	38℃	1分30秒
安定化処理/または水洗処理	25℃~30℃	3分
乾燥	75~80℃	2分

各処理工程において使用した処理液組成は、下記の如くである。

※

(発色現像液)

ベンジルアルコール	15.0ml
エチレングリコール	15.0ml
亜硫酸カリウム	2.0g
臭化カリウム	0.7g
塩化ナトリウム	0.2g
炭酸カリウム	30.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0g
ポリリン酸(TPPS)	2.5g
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)	
アニリン硫酸塩	5.5g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベジスルホン酸誘導体)	1.0g
水酸化カリウム	2.0g

水を加えて全量を1000mlとし、pH10.20に調整する。

(漂白定着液)

エチレンジアミン四酢酸鉄第2鉄アンモニウム2水塩	60.0g
エチレンジアミン四酢酸	3.0g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	100.0ml
亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	27.5ml

炭酸カリウムまたは水酢酸でpH7.1に調整し、水を加えて全量を1000mlとする。

(安定化液)

\*光材料試料1を作製した。尚、化合物の添加量は特に断りのない限り1m<sup>2</sup>当りを示す(ハロゲン化銀は銀換算値)。

【0082】第1層:乳剤層

ゼラチン1.2g、赤感性塩臭化銀乳剤(塩化銀96モル%含有)0.30およびジオクチルホスフェート1.35gに溶解した比較シアンカプラーa 9.1×10<sup>-4</sup>モルからなる赤感性乳剤層。

【0083】第2層:保護層

ゼラチン0.50gを含む保護層。尚、硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩をゼラチン1g当り0.017gになるよう添加した。

【0084】次に、試料1において比較カプラーaを表1に示すカプラー(添加量は比較カプラーaと同モル量)に代えた以外は、全く同様にして、本発明の試料1-2~1-15を作製した。

【0085】上記で得た試料1-1~1-15は、それぞれ常法に従ってウェッジ露光を与えた後、次の工程で現像処理を行った。

【0086】

※【0087】

【0088】

39

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン  
エチレングリコール

40

1.0g  
10.0g

水を加えて1000mlとする。

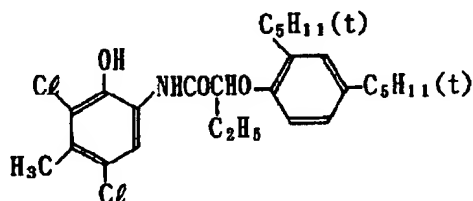
【0089】上記で処理された試料1-1~1-15について、濃度計（コニカ株式会社製KD-7型）を用いて濃度を測定し、さらに、上記各処理済試料を高温・高温（60℃、80%RH）雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐熱・耐湿性を調べた。

\*【0090】結果を表1に示す。但し色素画像の耐熱性、耐湿性は初濃度1.0に対する耐熱、耐湿試験後の色素残留パーセントで表す。

【0091】

【化23】

## 比較カプラー a



【0092】

※ ※【表1】

試料 No.	使用カプラー	色素残存率(%)
1-1 比較	比較 a	58
1-2 本発明	例示 I-2	88
1-3 本発明	例示 I-7	89
1-4 本発明	例示 I-8	92
1-5 本発明	例示 I-12	90
1-6 本発明	例示 I-16	86
1-7 本発明	例示 I-21	87
1-8 本発明	例示 I-24	86
1-9 本発明	例示 II-5	86
1-10 本発明	例示 II-8	89
1-11 本発明	例示 II-12	92
1-12 本発明	例示 II-18	90
1-13 本発明	例示 II-23	88
I-14 本発明	例示 II-26	87
I-15 本発明	例示 II-31	89

【0093】表1の結果から明かなように、本発明のカプラーを用いた試料は、比較カプラーを用いた試料に比べていずれも色素残存率が高く、高熱・高温におかれても褪色が起こり難いことがわかる。

## 【0094】実施例2

実施例1の試料1における赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀96モル%含有）0.30gに代えて緑感性塩臭化銀乳剤（臭化銀85モル%含有）0.35gを使用し、比較シアンカプラー a  $9.1 \times 10^{-4}$  モルに代えて本発明のマゼンタカプラー I-4、I-14、I-22、II-4、II-14、およびII-22を、それぞれ  $5.1 \times 10^{-4}$  モル使用した以外は実施例1と同様にして試料2-1~2-7を作製し、実施例1と同様の露光および現像処理を行った。

【0095】上記各処理済試料について、実施例1と同様にして耐熱・耐湿性を調べた。また、各試料をキセノンフェードメーターで3日間照射した後、濃度を測定し初濃度1.0に対する耐光試験後の色素残存率から色素画像の耐光性を調べた。

【0096】その結果、得られたマゼンタ色素画像は熱および湿度に極めて強く、更に光に対しても比較的堅牢であり、本発明の効果を有することが判った。

## 【0097】実施例3

トリアセチルセルロースフィルム上に、下記の各層を支持体側より順次塗設し、表2に示すカプラーを含有する赤感性カラー反転写真感光材料3-1~3-9を作製した。

41

【0098】第1層：乳剤層  
ゼラチン1.4g、赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀96モル%含有）0.5gおよびジブチルフタレート1.5gに溶解した表2に示すカプラー $9.1 \times 10^{-4}$ モルからなる赤感性乳剤層。

【0099】第2層：保護層  
ゼラチン0.5gを含む保護層。尚、硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩をゼラチン1g当り、0.017gになるよう添加した。

【0100】〔反転処理工程〕

工程 処理温度 処理時間 10 処理液の組成は以下のものを用いる。

第1現像

38℃

3分

【0101】

〔第1現像液〕

テトラボリリン酸ナトリウム	2.0g
亜硫酸ナトリウム	20.0g
ハイドロキノン・モノスルホネート	30.0g
炭酸ナトリウム（1水塩）	30.0g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン	2.0g
臭化カリウム	2.5g
チオシアン酸カリウム	1.2g
沃化カリウム（0.1%溶液）	2ml
水を加えて	1000ml

〔反転液〕

ニトリロトリメチレンホスホン酸・6ナトリウム塩	3.0g
塩化第1錫（2水塩）	1.0g
p-アミノフェノール	0.1g
水酸化ナトリウム	5.0g
氷酢酸	15ml
水を加えて	1000ml

〔発色現像液〕

テトラボリリン酸ナトリウム	3.0g
亜硫酸ナトリウム	7.0g
第3リン酸ナトリウム（12水塩）	36.0g
臭化カリウム	1.0g
沃化カリウム（0.1%溶液）	90ml
水酸化ナトリウム	3.0g
シトラジン酸	1.5g
N-エチル-N-β-メタンサルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン・硫酸塩	11.0g
エチレンジアミン	3.0g
水を加えて	1000ml

〔調整液〕

亜硫酸ナトリウム	12.0g
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム（2水塩）	8.0g
チオグリセリン	0.4ml
氷酢酸	3.0ml
水を加えて	1000ml

〔漂白液〕

エチレンジアミン四酢酸ナトリウム（2水塩）	2.0g
エチレンジアミン四酢酸鉄（III）アンモニウム（2水塩）	120.0g
臭化カリウム	100.0g

水 洗

42

38℃ 2分

反 転

38℃ 2分

発色現像

38℃ 6分

調 整

38℃ 2分

漂 白

38℃ 6分

定 着

38℃ 4分

水 洗

38℃ 4分

安 定

38℃ 1分

乾 燥

常温

43	44
水を加えて	1000ml
〔定着液〕	
チオ硫酸アンモニウム	80.0g
亜硫酸ナトリウム	5.0g
重亜硫酸ナトリウム	5.0g
水を加えて	1000ml
〔安定液〕	
ホルマリン (37重量%)	5ml
コニダックス (コニカ株式会社製)	5ml
水を加えて	1000ml

上記で処理された各試料について、実施例1と同様に色素画像の耐熱・耐湿性を調べた。その結果を表2に示す。

\* 7 R型濃度計を用いて透過濃度を測定した。

【0103】

【表2】

【0102】ただし、本実施例においては、前記KD-\*

試料 No.	使用カプラー	色素残存率(%)
3-1 比較	比較 a	60
3-2 本発明	例示 I-11	86
3-3 本発明	例示 I-19	84
3-4 本発明	例示 I-28	88
3-5 本発明	例示 I-34	83
3-6 本発明	例示 II-5	87
3-7 本発明	例示 II-14	90
3-8 本発明	例示 II-22	85
3-9 本発明	例示 II-25	88

【0104】表2の結果から明らかなように、本発明のカプラーを用いた試料は、比較カプラーを用いた試料に比べて、いずれも色素残存率が高く、耐熱・耐湿性に優れていることが分かる。

【0105】実施例4

実施例3の試料3-1における赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀96モル%含有）0.5gに代えて緑感性塩臭化銀乳剤（臭化銀85モル%含有）0.58gを使用し、比較シアンカプラー a  $9.1 \times 10^{-4}$  モルに代えて本発明のマゼンタカプラー I-18、I-22、II-18およびII-22を、それぞれ  $5.1 \times 10^{-4}$  モル使用した以外は実施例3と同様にして試料4-1～4-5を作製し、実施例3と同様の露光および

現像処理を行った。

【0106】処理済試料について、実施例2と同様に耐熱・耐湿性および耐光性を調べたところ、得られたマゼンタ色素画像は熱・湿度および光に対して堅牢であり、本発明の効果を有することがわかった。

【0107】

【発明の効果】本発明によれば、第一には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規な写真用カプラーを提供することができ、第二には、熱・湿気および光に起因する色相の変化を起こさない色画像を形成できるカラー写真用カプラーを提供することができる。